

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 17 870.8
Anmeldetag: 17. April 2003
Anmelder/Inhaber: Crompton Vinyl Additives GmbH,
68623 Lampertheim/DE
Bezeichnung: Neues Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von
halogenhaltigen Polymeren
IPC: C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Stanschus

Crompton Vinyl Additives GmbH
1A-90 969 / EM 65134

5 Neues Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren

Die Erfindung betrifft Stabilisatorsysteme umfassend mindestens ein Perfluoralkansulfonat-Salz und mindestens eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Indole, Harnstoffe, Alkanolamine und Aminouracile die sich zur Stabilisierung halogenhaltiger Polymere eignen.

Ein halogenhaltiges Polymer wie zum Beispiel PVC kann durch eine Reihe von Zusatzstoffen stabilisiert werden. Verbindungen des Bleis, Bariums und Cadmiums sind dafür besonders gut geeignet, sind jedoch heute aus ökologischen Gründen oder wegen ihres Schwermetallgehalts umstritten (vgl. "Plastics Additives Handbook" H. Zweifel, Carl Hanser Verlag, 5. Aufl., 2001, Seiten 427 - 483, und "Kunststoff Handbuch PVC", Band 2/1, W. Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2. Aufl., 1985, Seiten 531 - 538; sowie Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1994, Vol. 12, Heat Stabilizers, S. 1071 - 1091).

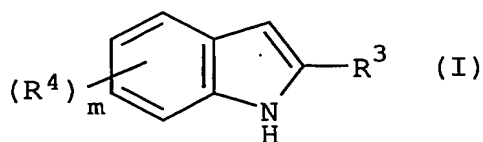
Man sucht daher weiter nach wirksamen Stabilisatoren und Stabilisatorsystemen, welche frei von Blei, Barium und Cadmium sind.

Es wurde nun gefunden, dass sich Systeme aus mindestens einer oder mehreren Verbindungen aus den Gruppen der Indole, Harnstoffe, Alkanolamine und Aminouracile und mindestens einem Perfluoralkansulfonat-Salz besonders gut zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Stabilisatorsysteme, umfassend mindestens

- a) ein Perfluoralkansulfonat-Salz und
- b) mindestens ein oder mehrere Indole und/oder Harnstoffe und/oder Alkanolamine und/oder Aminouracile

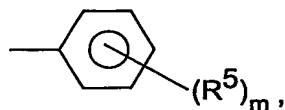
wobei die Indole die allgemeine Formel (I) haben



worin bedeuten

$m = 0, 1, 2$ oder 3 ;

$R^3 = C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, Phenyl oder



C_7-C_{24} -Alkylphenyl, C_7-C_{10} -Phenylalkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy;

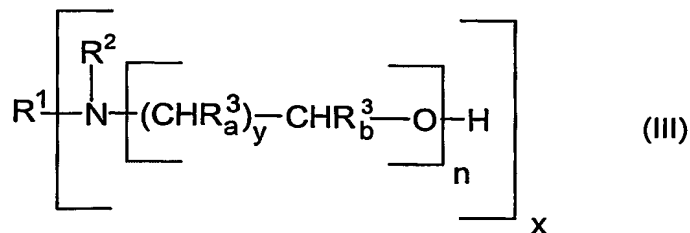
$R^4, R^5 = H, C_1-C_4$ -Alkyl, oder C_1-C_4 -Alkoxy;

wobei die Harnstoffe die allgemeine Formel (II) haben

R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig voneinander stehen für

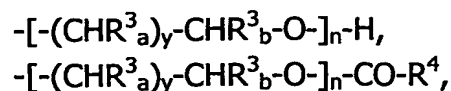
C₇-C₁₀-Phenylalkyl und 2-Substituenten aus R⁶ bis R⁹, wobei diese auch einen Ring bilden können

wobei die Alkanolamine die Formel (III) haben



$R^1, R^2 = \text{unabhängig voneinander}$

C₁-C₂₂-Alkyl,



C₂-C₂₀-Alkenyl,

C₂-C₁₈-Acyl,

5 C₄-C₈-Cycloalkyl, welches in β-Stellung OH-substituiert sein kann,
Phenyl,

C₇-C₁₀-Alkylphenyl oder C₇-C₁₀-Phenylalkyl,

oder wenn

10 x = 1, können R¹ und R² zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden,

oder wenn x = 2, kann R¹ zusätzlich für C₂-C₁₈-Alkylen stehen, das an beiden β-Kohlenstoff-atomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR²-Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)ylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn x = 3, kann R¹ 20 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

R³_a, R³_b = unabhängig voneinander C₁-C₂₂-Alkyl,

C₂-C₆-Alkenyl,

Phenyl,

C₆-C₁₀-Alkylphenyl,

H oder

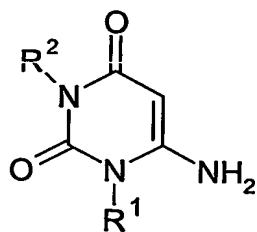
CH₂-X-R⁵,

wobei X = O, S, -O-CO-
oder -CO-O-;

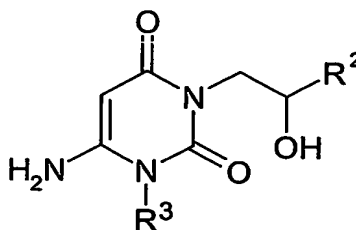
30 R⁴ = C₁-C₁₈-Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

R⁵ = H, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl, Phenyl oder C₆-C₁₀-Alkylphenyl,

und die Aminouracile die Formel (IVa) oder (IVb) besitzen



(IVa)



(IVb)

wobei bei (IVa) R^1 und R^2 unabhängig voneinander

H,

unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder am Phenylring durch

C_1 - C_4 -Alkyl-,

C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder

Hydroxy substituiertes

Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl,

C_3 - C_6 -Alkenyl,

C_5 - C_8 -Cycloalkyl, durch mindestens 1 Sauerstoffatom unterbrochenes C_3 - C_{10} -Alkyl bedeuten

Oder $CH_2-CHOH-R^3$ ist,

$R^3 = H$ oder

C_1 - C_4 -Alkyl,

C_2 - C_4 -Alkenyl,

C_4 - C_8 -Cycloalkyl,

Phenyl,

C_7 - C_{10} -Alkylphenyl oder

C_7 - C_{10} -Phenylalkyl,

und bei N- oder N'-monosubstituierten Aminouracilen R^1 oder R^2 zusätzlich

C_3 - C_{22} -Alkyl ist und bei (IVb) $R^2 = H$ oder die Reste C_1 - C_{14} -Alkyl, C_2 - C_4 -

Alkenyl, oder C_4 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_6 - C_{10} -Alkylphenyl, C_7 - C_{10} -

Phenylalkyl, $-CH_2-X-R^4$, mit

$R^4 = H$, C_1 - C_{10} -Alkylrest oder

C_2 - C_4 -Alkenylrest oder

C₄-C₈-Cycloalkyl gegebenenfalls zusätzlich einen Oxiranring enthaltend; oder gegebenenfalls substituiert mit 1-3 C₁-C₄-Alkyl, oder einem Benzoyl- bzw. C₂-C₁₈-Acylrest, und X = O oder S;

R³ = R² oder R⁴; C₂-C₆-alkyl mit mindestens 1 bis 5 OH-Gruppen substituiert und/oder durch mindestens 1 bis maximal 4 O-Atome unterbrochen oder CH₂-CH(OH)R²

zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymerer.

Zusätzlich zu Verbindungen der Formeln (I) bis (III) kann noch mindestens eine Verbindung der Formel (IVa) enthalten sein, wobei R¹ = R² = C₁-C₂₂-alkyl oder -oleyl ist und diese Aminouracile weiterhin ganz oder teilweise durch einen entsprechenden strukturisomeren Cyanacetylharnstoff ersetzt sein können. Bevorzugtes C₁-C₂₂-alkyl ist methyl, butyl, octyl, lauryl und stearyl. Die entsprechenden Cyanacetylharnstoff sind N-methyl, butyl, octyl, lauryl oder stearyl -N'-methyl, butyl, octyl, lauryl oder stearyl -cyanacetylharnstoff.

Die Perfluoralkansulfonat-Salze der Formel (R_fSO₃)_nM sind dem Fachmann bekannt. Die zugrundeliegenden Säuren und auch Salze sind beschrieben in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, Vol 11, pp 558 – 564 (1994).

Beispiele sind diejenigen der Formel (C_mF_{2m+1}SO₃)_nM, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Al, La oder Ce steht. Der Index n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3.

Die Perfluoralkansulfonat-Salze können dabei in verschiedenen gängigen

Darreichungsformen eingesetzt werden; z. B. als Salz oder Lösung in Wasser oder einem organischen Solvens bzw. aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolithe oder Hydrotalcite. Beispiele sind z.B.

Perfluoralkansulfonatsalze, die mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Ätheralkoholen bzw. Esteralkoholen oder Kronenethern komplexiert oder gelöst sind.

Trifluormethansulfonsäure („triflic acid“) und deren Salze („triflates“) werden z.B. in Chem. Rev. 77, 69-90 (1977) referiert.

Vorzugsweise werden Natriumtriflat bzw. Kaliumtriflat verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kombinationen der

- 5 Stabilisatorsysteme umfassend mindestens ein Perfluoralkansulfonat-Salz und mindestens eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder (III) oder (IV) mit mindestens einem oder mehreren anderen üblichen Additiven bzw. Stabilisatoren. Bevorzugt sind Polyole und/oder Disaccharidalkohole,
- 10 Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate), Füllstoffe, Metallseifen, Alkali und Erdalkali-Verbindungen wie Oxide und Hydroxide, Gleitmittel, Weichmacher, Phosphite, Hydroxycarboxylate, Pigmente, epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Antioxidantien, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Treibmittel. Besonders
- 15 bevorzugt sind epoxidierte Sojaöle, Erdalkali- oder Aluminiumseifen und Phosphite.

Besonders bevorzugt sind solche Komponenten, die zur Herstellung von physiologisch unbedenklichen Artikeln geeignet sind.

- 20 Mitumfaßt sind auch die möglichen Reaktionsprodukte der eingesetzten Komponenten.

- Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weiter unten aufgeführt und
- 25 erläutert (vgl. "Handbook of PVC-Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993 und Synoptic Document No. 7, Scientific Committee for Food (SCF) - EU).

- 30 Polyole und Disaccharidalkohole

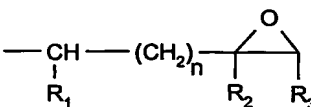
Als Verbindungen dieses Typs kommen beispielsweise in Betracht:

Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylolethan, Bistrimethylolpropan, Polyvinylalkohol, Bistrimethylolethan, Trimethylolpropan, Zucker, Zuckeralkohole.

- 5 Bevorzugt sind davon Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Sorbit und die Disaccharidalkohole wie Malbit, Laktit und Cellobiit sowie Palatinit. Verwendung finden können auch Polyolsirupe, wie Sorbit-, Mannit- und Maltitsirup.

- 10 Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 20, zweckmäßig von 0,1 bis 20 und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Glycidylverbindungen

Sie enthalten die Glycidylgruppe $\text{—CH—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ , wobei diese direkt an

- 15 Kohlenstoff, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden ist, und worin entweder R_1 und R_3 beide Wasserstoff sind, R_2 Wasserstoff oder Methyl und $n = 0$ ist, oder worin R_1 und R_3 zusammen $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ oder $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ bedeuten, R_2 dann Wasserstoff und $n = 0$ oder 1 ist.

- 20 Vorzugsweise finden Glycidylverbindungen mit zwei funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch prinzipiell Glycidylverbindungen mit einer, drei oder mehr funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

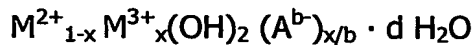
Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Gruppen eingesetzt.

- 25 Die endständigen Epoxidverbindungen können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 0,1 Teilen, beispielsweise 0,1 bis 50, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Hydrotalcite

Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus den Patentschriften DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 und WO 93/20135.

- 5 Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite können durch die folgende allgemeine Formel



beschrieben werden, wobei

- 10 M^{2+} = eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Zn oder Sn ist,

M^{3+} = Al, oder B ist,

A^n ein Anion mit der Valenz n darstellt,

b eine Zahl von 1 - 2 ist,

$0 < x \leq 0,5$ ist,

- 15 m eine Zahl von 0 - 20 ist.

Bevorzugt sind Verbindungen mit

$A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-},$

$(CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^{2-}$ oder HPO_4^{2-} ;

Beispiele für Hydrotalcite sind

- 20 $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (ii) ,

$4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii) , $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$,

$ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ und $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.

Ganz besonders bevorzugt sind die Typen (i), (ii) und (iii).

- 25 Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate)

Sie können durch die folgende allgemeine Formel $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M;

M ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba;

- 30 y : x eine Zahl von 0,8 bis 15, bevorzugt von 0,8 bis 1,2; und

w eine Zahl von 0 bis 300, bevorzugt von 0,5 bis 30, ist.

Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der Formeln

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith A], $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX} \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, X= OH,

Halogen, ClO_4 [Sodalith]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$;

- 5 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith Y], $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith X];

oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome darstellbaren Zeolithe wie

$(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$;

- 10 $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

Ganz besonders bevorzugt sind Na-Zeolith A und Na-Zeolith P.

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile halogenhaltiges Polymere, angewandt werden.

15

Füllstoffe

Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Wollastonit,

Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate, China-Clay, Talk, Glasfasern,

Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Metalloxide, oder Metallhydroxide, Ruß, Graphit,

- 20 Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und Kreide verwandt.

Bevorzugt ist Kreide (HANDBOOK OF PVC FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, SS. 393 - 449) und Verstärkungsmittel

(TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, S. 549 - 615).

- 25 Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 10 bis 150 und insbesondere 15 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Metallseifen

Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate, Oleate, Palmitate, Ricinolate, Hydroxystearate, Dihydroxystearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Essigsäure,

- 5 Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Sorbinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Anthranilsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäuren, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

- 10 Als Metalle seien genannt: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce und Selten-
erdmatalle. Oft verwendet man sogenannte synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), S. 361 ff.).

- 15 Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

20

Alkali und Erdalkali-Verbindungen

Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es

- 25 kommen auch deren Gemische mit organischen Säuren in Frage. Beispiele sind LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ und MgCO₃ (auch basische Carbonate, wie beispielsweise Magnesia Alba und Huntit), sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte mit MO oder M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr oder Zn), sogenannte
- 30 "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich

zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren Alkali-, Erdalkali- und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

Gleitmittel

- 5 Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Fettsäuren, Fettalkohole, Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen, ferner Fettketone sowie Gleitmittel auf oder Kombinationen davon, wie in EP 0 259 783 aufgeführt. Bevorzugt sind Stearinsäure, Stearinsäureester und Calciumstearat.

10

Weichmacher

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- 15 A) Phthalsäureester: Beispiele für solche Weichmacher sind Dimethyl-, Diethyl-, Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl-, Dicyclohexyl-, Di-methylcyclohexyl-, Dimethylglycol-, Dibutylglycol-, Benzylbutyl- und Diphenyl-phthalat sowie Mischungen von Phthalaten wie C7-C9- und C9-C11-Alkylphthalate aus
- 20 überwiegend linearen Alkoholen, C6-C10-n-Alkylphthalate und C8-C10-n-Alkylphthalate. Bevorzugt sind davon Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl- und Benzylbutyl-phthalat sowie die genannten Mischungen von Alkylphthalaten. Besonders bevorzugt sind
- 25 Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-iso-decylphthalat, die auch unter den gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Diethylphthalat, Di-2-ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Diisodecylphthalat) bekannt sind.
- B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure: Beispiele für solche Weichmacher sind Di-2-
- 30 ethylhexyladipat,

Di-isooctyladipat (Gemisch), Di-iso-nonyladipat (Gemisch), Di-iso-decyladipat (Gemisch), Benzylbutyladipat, Benzyl-octyladipat, Di-2-ethylhexylazelat, Di-2-ethylhexylsebacat und Di-iso-decylsebacat (Gemisch). Bevorzugt sind Di-2-ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.

- 5 C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆-C₈-alkyl, Tri-C₆-C₁₀-alkyl-, Tri-C₇-C₉-alkyl- und Tri-C₉-C₁₁-alkyl-trimellithate. Die letztgenannten Trimellithate entstehen durch Veresterung der Trimellithsäure mit den entsprechenden Alkanolgemischen.
- 10 Bevorzugte Trimellithate sind Tri-2-ethylhexyltrimellithat und die genannten Trimellithate aus Alkanolgemischen. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM (Tri-octyltrimellitat, Tri-2-ethylhexyl—trimellitat), TIDTM (Triisodecyltrimellitat) und TITDTM (Triisotridecyltrimellitat).

- 15 D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl.

E) Polymerweichmacher: Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 - 415, sowie in "PVC Technology ", W. V. Titow,

- 20 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben. Die gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebacinsäure; Diöle wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglykol.

- 25 F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, SS. 408 - 412, zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-di-phenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat,

Triresylphosphat und Trixylenylphosphat. Bevorzugt sind Tri-2-ethylhexylphosphat sowie ®Reofos 50 und 95 (Ciba Spezialitätenchemie).

- G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)
- H) Kohlenwasserstoffe
- 5 I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester.
- J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.
- K) Citronensäureester, z. B. Tributylcitrat und Acetyltributylcitrat, wie in WO 02/05206 beschrieben
- 10 L) Perhydrophthal-, -isophthal- und -terephthalester sowie Perhydroglycol- und diglycolbenzoatester. Bevorzugt ist Perhydro-diisononylphthalat (®Hexamoll DINCH – Fa. BASF) wie in DE 19.756.913, DE 19.927.977, DE 19.927.978 und DE 19.927.979 beschrieben.

Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in

- 15 "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 - 415, sowie in "PVC Technology ", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben.

Definitionen und Beispiele für Weichmacher der Gruppen G) bis J) sind den folgenden Handbüchern zu entnehmen:

- 20 "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.14.2, SS.422 - 425, (Gruppe G), und Kapitel 5.9.14.1, S. 422, (Gruppe H).
 - "PVC Technology", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publishers, 1984, Kapitel 6.10.2,
 - 25 Seiten 171 - 173, (Gruppe G), Kapitel 6.10.5 Seite 174, (Gruppe H), Kapitel 6.10.3, Seite 173, (Gruppe I) und Kapitel 6.10.4, Seiten 173 - 174 (Gruppe J).
- Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.

Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 5 % oder keinen Weichmacher.

5

Pigmente

Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO_2 , Pigmente auf Zirkonoxidbasis, BaSO_4 , Zinkoxid (Zinkweiss) und Lithopone (Zinksulfid/Bariumsulfat), Ruß, Russ-Titandioxid-Mischungen, Eisenoxidpigmente, Sb_2O_3 , $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$, Cr_2O_3 , Spinelle wie Kobaltblau und Kobaltgrün, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, Ultramarinblau. Organische Pigmente sind z. B.

10

Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylenpigmente, Diketo-pyrrolopyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist TiO_2 auch in mikronisierter Form. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Pigmente verwendet werden. Eine Definition und weitere Beschreibungen finden sich im "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

15

Phosphite (Phosphorigsäuretriester)

Organische Phosphite sind bekannte Co-Stabilisatoren für chlorhaltige Polymere. Beispiele sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritridecyl-, Tripentadecyl-, Trioetyl-, Tristearyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-nonylphenol, Tris-2,4-t-butylphenyl- oder Tricyclohexylphosphit.

20

Weitere geeignete Phosphite sind verschieden gemischte Aryl-dialkyl- bzw. Alkyl-diarylphosphite wie Phenyldioctyl-, Phenyldidecyl-, Phenyldidodecyl-, Phenylditridecyl-, Phenylditetradecyl-, Phenyldipentadecyl-, Octyldiphenyl-, Decyldiphenyl-, Undecyldiphenyl-, Dodecyldiphenyl-, Tridecyldiphenyl-, Tetradecyldiphenyl-, Pentadecyldiphenyl-, Oleyldiphenyl-, Stearyldiphenyl- und Dodecyl-bis-2,4-di-t-butylphenylphosphit.

25

Weiterhin können auch Phosphite verschiedener Di- bzw. Polyole vorteilhaft verwandt werden: z. B. Tetraphenyldipropylenglykoldiphosphit, Polydipropylenglykolphenylphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-decyldiphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-butoxyethoxy-ethyldiphosphit,

- 5 Tetramethylolcyclohexanol-nonylphenyldiphosphit, Bis-nonylphenyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Bis-2-butoxyethyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Trishydroxyethylisocyanurat-hexadecyltriphosphit,

Didecylpentaerythritdiphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Bis-2,4-di-*t*-butylphenylpentaerythritdiphosphit, sowie Gemische dieser Phosphite und

- 10 Aryl/alkylphosphit-Gemische der statistischen Zusammensetzung $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ oder $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O]_2(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$.

Technische Beispiele sind Naugard P, Mark CH 300, Mark CH 301, Mark CH 302, Mark CH 304 und Mark CH 55 (Produkte der Crompton Corporation).

- 15 Die organischen Phosphite oder deren Mischungen insgesamt können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

20 Hydroxycarboxylatmetallsalze

Weiterhin können zugegen sein Hydroxycarboxylatmetallsalze, wobei das Metall ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder Aluminium sein kann. Bevorzugt sind Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium. Die Hydroxycarbonsäure kann sein Glycol-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Citronensäure oder Salicyl- bzw. 4-

- 25 Hydroxybenzoesäure oder auch Glycerin-, Glukon- und Zuckersäure (s. PS GB 1.694.873).

Epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen Die er-

- 30 findungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise

mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat. Ebenso verwendet werden können

5 epoxidiertes Polybutadien und Polyisopren, gegebenenfalls auch in partiell hydroxylierter Form, oder Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat als Homo- bzw. Copolymer. Diese Epoxyverbindungen können auch auf Schichtverbindung aufgebracht sein; siehe hierzu auch DE-A-4 031 818.

10 Die Epoxidverbindungen können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-Teilen, beispielsweise 0,1 bis 50 Gew.-Teilen, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Antioxidantien

15 Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Alkylthio-methylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol),

20 Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, Phosphonate

25 und Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein-

30 oder mehrwertigen Alkoholen, Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-

hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, Vitamin E (Tocopherol) und Abkömmlinge. Es können auch Mischungen der Antioxidantien verwendet werden.

- 5 Technische Beispiele sind z. B. Naugard 10, Naugard 76, Naugard BHT und Naugard 45 (Produkte der Crompton Corporation).

Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

10

UV-Absorber und Lichtschutzmittel

Beispiele dafür sind: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl—phenylsalicylat,

- 15 Phenylsalicylat, Acrylate, Nickelverbindungen, Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert—butyl—oxanilid, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)--1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat. Es können auch Mischungen der UV-Absorber und/oder Lichtschutzmittel verwendet werden.

20

Treibmittel

Treibmittel sind z. B. organische Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazole,

- 25 Oxazine, Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat.

Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie deren Mischungen.

- Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und Verarbeitungshilfen,
30 Geliermittel, Antistatika, Biozide, Metalldesaktivatoren, optische Aufheller,

- Flammschutzmittel, Antifogging-agents sowie Kompatibilisatoren sind beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. und 4. Aufl., 1989 und 2001, und im "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, sowie in "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998.

Schlagzähmodifikatoren sind ferner ausführlich beschrieben in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

- Es können ein und auch mehrere Zusatzstoffe und/oder deren Mischungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und ein erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem enthalten.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und ein erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem, zusätzlich mit einer oder mehreren weiteren Komponenten aus einer der Gruppen wie Glycidyl-Verbindungen, Phosphite, Hydroxycarboxylate, Hydrotalcite, Zeolithe, Alkali/Erdalkali-Verbindungen, epoxidierte Fettsäureester, enthalten.

Bei diesen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II), (III) und (IV) zur Erzielung der Stabilisierung im chlorhaltigen Polymer zweckmäßig zu 0,01 bis 10, vorzugsweise zu 0,05 bis 5, insbesondere zu 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, zu verwenden.

25

Die Perfluoralkansulfonat-Verbindungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Die Co-Additive wie Glycidyl-Verbindungen, Phosphite, Hydroxycarboxylate, Hydrotalcite, Zeolithe, Alkali/Erdalkali-Verbindungen, epoxidierte Fettsäureester werden mit 0,01 – 15 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 - 10, insbesondere 2 - 3 Gew.-Teilen eingesetzt.

5

Beispiele für die zu stabilisierenden chlorhaltige Polymere sind:

Polymere des Vinylchlorides, Vinylidenchlorids, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der α -substituierten Acrylsäure; Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; Chlorkautschuke; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid, chlorierte Natur- und Synthesekautschuke, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen. Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder Emulsionspolymerisate handeln kann. Bevorzugt ist ein PVC-Homopolymer, auch in Kombination mit Polyacrylaten.

30

- Ferner kommen auch Pfropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS in Betracht. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo-und Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit
- 5 anderen thermoplastischen oder/und elastomeren Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril;
- 10 NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht. Bevorzugt als Komponente sind in diesem Zusammenhang Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25-75 Gew.-% PVC und 75-25 Gew.-% der genannten Copolymerisate
- 15 enthalten. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente Zusammensetzungen, aus (i) 100 Gewichtsteilen PVC, und (ii) 0 -300 Gewichtsteilen ABS und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0-80 Gewichtsteilen der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch EVA.
- 20 Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben. Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat.
- 25 Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Verbindungen sowie die chlorhaltigen Polymeren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl. und 4. Aufl., 1989 und 2001; in der DE 197 41 778 und der EP 967.245,
- 30 auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Stabilisierung ist besonders bei Hart-PVC-Formulierungen für transparente und nicht transparente Anwendungen von Vorteil, wie sie für Rohre, Profile und Platten üblich sind. Für transparente Anwendungen werden

5 vorzugsweise Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) oder (IVb) eingesetzt, welche Schmelzpunkte unterhalb ca. 190 °C aufweisen. Ebenso kann die Stabilisierung für halbharte und weiche Formulierungen sowie in Plastisolen verwendet werden. Die Stabilisierung kann ohne Schwermetallverbindungen (Sn-, Pb-, Cd-, Zn-Stabilisatoren) durchgeführt werden, und ist besonders gut

10 geeignet für die Herstellung von physiologisch einwandfreien Gebrauchsgegenständen aus PVC, die auch der medizinischen Anwendung dienen können.

Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisator-Systeme nach folgenden

15 Methoden erfolgen: als Emulsion oder Dispersion ; als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen; durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalanders, Mischer, Knetter, Extruder und dergleichen) oder als Lösung oder Schmelze bzw. als Flakes oder Pellets in staubfreier Form als One-Pack.

20 Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, das die Erfindung ebenfalls betrifft, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem und gegebenenfalls weitere Zusätze

25 mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren einzeln oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise

Mahlen, Kalandrieren, Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen verarbeitet werden.

Ein erfindungsgemäß stabilisiertes PVC eignet sich z. B. besonders für

- 5 Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe, Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushalteräte). Bevorzugt sind PVC-Hartschaumstoff-Formkörper und PVC-Rohre wie für Trink- oder Abwasser, Druckrohre, Gasrohre, Kabelkanal- und Kabelschutzrohre, Rohre
- 10 für Industrieleitungen, Sickerrohre, Abflussrohre, Dachrinnenrohre und Drainagerohre.

Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC eignet sich auch besonders für Halbhart- und Weich-Rezepturen, insbesondere in Form von Weichrezepturen für

15 Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Fußböden, Tapeten, KFZ-Teile, Weich-Folien, Spritzgussteile oder Schläuche, welche besonders bevorzugt sind. In Form von Halbhart-Rezepturen eignet sich das erfindungsgemäße PVC besonders für Dekorationsfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, Schläuche, Dichtungsprofile und Bürofolien. Beispiele für die Anwendung des erfindungsgemäßen PVC als Plastisol sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-

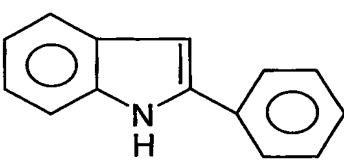
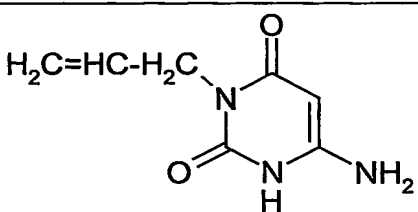
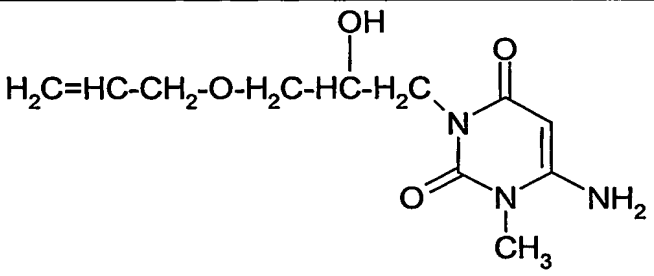
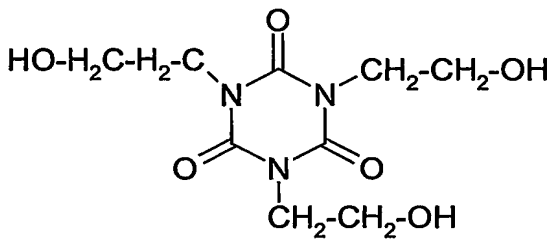
20 Coatings- und Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge.

Näheres hierzu siehe "Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W. Becker/H. Braun, 2. Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seiten 1236 - 1277.

- 25 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht.

Beispiele

15 Tabelle 1: Organische Stabilisatoren

Stabilisator	Formel
1	
2	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}=\text{S}$
3	$\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
4 a	
4 b	
5	

Beispiel 1: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

5

100,0 Teile Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 5730 – PVC K-Wert 57

5,0 Teile Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) BTA 7805 =
MBS (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier

0,5 Teile Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) K 120 N = Acrylat
Verarbeitungshilfe

0,5 Teile Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) K 175 = Acrylat
Verarbeitungshilfe

1,0 Teile Loxiol G 16 = Fettsäurepartialester des Glycerins (ex Henkel)

0,3 Teile Wachs E = Esterwachs (Montan-Wachs) (ex BASF)

15 3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

0,1 Teile Magnesiumlaurat

x Teile Sulfonat = 30%ige Lösung von Na-Trifluormethansulfonat in
Butyldiglycol

20 und 0,6 Teilen der in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatoren wurden auf einem
Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden
Testfolienstreifen von 0,3 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in
einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter) bei 190 °C thermisch belastet. Im

25 zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM
D 1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Geringe YI-
Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 2

Stab.	-	1	1	2	2	4a	4a	4b	4b	5	5
x Teile	0,1	-	0,1	-	0,2	-	0,05	-	0,17	-	0,2
Min	YI-Wert										
0	58,39	18,21	15,76	33,84	21,35	9,00	8,66	7,16	7,35	37,88	23,95
3	65,46	20,30	18,20	50,59	29,74	12,09	9,77	7,81	8,14	39,63	26,39
6	72,50	30,64	24,07	87,68	42,68	15,44	12,29	9,14	10,26	72,04	39,93
9	85,48	52,23	40,12	146,0 2	61,76	19,41	15,57	12,68	13,98	114,20	66,33
12	103,5 2	78,93	55,32		83,03	23,61	20,01	18,74	17,38		92,39
15		107,9 3	70,99		106,7 3	30,26	25,49	27,91	24,80		103,67
18			88,06			38,58	32,90	42,36	32,64		
21			107,54			57,00	42,20	62,90	40,86		
24			100,70			89,17	56,56	89,15	52,39		
27						182,84	75,42	129,83	64,95		
30							124,91		81,14		
33									97,82		
36									118,7 8		

5 Kommentar:

Aus der Tabelle 2 ist klar ersichtlich, dass Zusatz von Na-Triflat zu den einzelnen Stabilisator-Typen eine signifikante Verbesserung der Anfangsfarbe, Farbhaltung und Langzeitstabilität ergibt.

Beispiel 2: Statischer Hitzetest

Eine Trockenmischung bestehend aus

5

100,0 Teile Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 7020 – PVC K-Wert 70

47,0 Teile Dioctylphthalat

3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl

0,3 Teile Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-Complexester – Gleitmittel

10

0,1 Teile Calciumstearat

x Teile Sulfonat = 30%ige Lösung von Na-Trifluormethansulfonat

und 0,27 Teile der in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatoren wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden

15

Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter) bei 190 °C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D 1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Gegebenenfalls wurde dem Gemisch 0,6 Teile CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-

20

Phosphit ex Crompton zugesetzt (vgl. Tabelle 3). Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 3

Stab.	3	3	3	3*
X Teile Sulfonat	-	0,2	0,3	0,3
Min	YI-Wert			
0	17,00	6,97	6,50	5,79
3	20,28	7,42	7,66	5,53
6	30,21	9,97	9,95	5,96
9	49,09	16,45	15,76	6,49
12	66,58	18,12	19,12	7,33
15	88,15	16,15	16,53	9,20
18	109,5	17,96	20,85	11,77
21		28,08	30,04	19,06
24		42,97	46,09	40,68
27		65,75	68,70	61,56
30		85,49	85,09	77,85
33		95,11	96,11	86,55
36		104,69	105,88	94,57
39				100,83

* + 0,6 Teile CH 300 = gemischtes Aryl/Alkylphosphit ex Crompton

5

Kommentar:

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass Zusatz von Na-Triflat eine Verbesserung der Hitzestabilisator-Wirkung ergibt, der durch Phosphit-Zusatz weiter verbessert werden kann.

10

5 Beispiel 3: Statischer Hitzetest (TK 101 7790)

Eine Trockenmischung bestehend aus

10	100,0 Teile	Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 5730 – PVC K-Wert 57
	5,0 Teile	Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) BTA III N 2 =
		MBS (Methylmethacrylat-Butadien-Styrol) Modifier
	0,5 Teile	Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) K 120 N =
	Acrylat	
		Verarbeitungshilfe
15	0,5 Teile	Paraloid (Markenzeichen der Fa. Röhm & Haas) K 175 = Acrylat
		Verarbeitungshilfe
	1,0 Teile	Loxiol G 16 = Fettsäurepartialester des Glycerins (ex Henkel)
	0,3 Teile	Wachs E = Esterwachs (Montan-Wachs) (ex BASF)
	3,0 Teile	ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
20	x Teile	Sulfonat = 30%ige Lösung von Na-Trifluormethansulfonat in
		Butyldiglycol

25 und 0,3 Teilen der in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatoren wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,3 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter) bei 190 °C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTM D 1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 4

Stab.	3	3
X Teile Sulfonat	-	1,0
Min	YI-Wert	
0	45,9	14,12
3	54,1	18,18
6	77,45	21,99
9	111,6	28,13
12		38,20
15		53,15
18		73,60
21		91,47
24		105,39

5

Kommentar:

Zusatz von Na-Triflat zeigt eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Hitzestabilisator-Wirkung wie in Tabelle 4 beschrieben.

10

Crompton Vinyl Additives GmbH
EM 65134

5

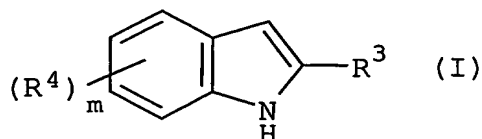
Patentansprüche

1. Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren umfassend mindestens

10 a) ein Perfluoralkansulfonat-Salz und

b) mindestens ein oder mehrere Indole und/oder Harnstoffe und/oder Alkanolamine und/oder Aminouracile

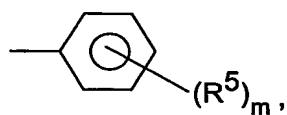
wobei die Indole die allgemeine Formel (I) haben



worin bedeuten

$m = 0, 1, 2$ oder 3 ;

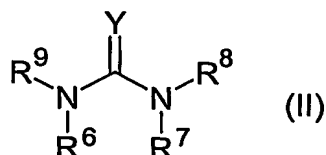
$R^3 = C_1$ - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl oder



C_7 - C_{24} -Alkylphenyl, C_7 - C_{10} -Phenylalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy;

$R^4, R^5 = H, C_1$ - C_4 -Alkyl, oder C_1 - C_4 -Alkoxy;

wobei die Harnstoffe die allgemeine Formel (II) haben

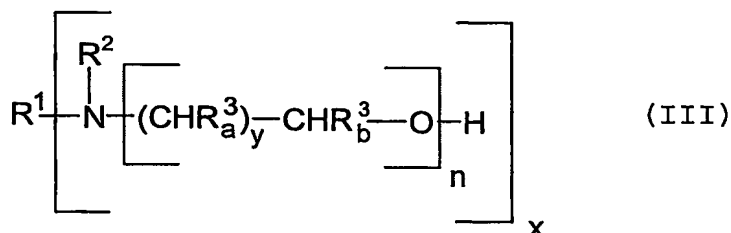


worin bedeuten

$Y = O, S$ oder NH ;

R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig voneinander stehen für H, C_1-C_{18} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxy- und/oder C_1-C_4 -Alkoxygruppen, C_2-C_{18} -Alkenyl, Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3-Hydroxy- und/oder C_1-C_4 -Alkyl/Alkoxygruppen, C_7-C_{20} -Alkylphenyl, oder C_7-C_{10} -Phenylalkyl und 2-Substituenten aus von R^6 bis R^9 auch einen Ring bilden können und der verwendete Harnstoff kann auch dimerisiert oder trimerisiert sein kann, wie z. B. Biuret oder 1,3,5-Trishydroxyalkyl-isocyanurat und deren möglichen Reaktionsprodukte,

wobei die Alkanolamine die Formel (III) haben



worin bedeuten

$x = 1, 2$ oder 3 ;

$y = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ;

$n = 1 - 10$;

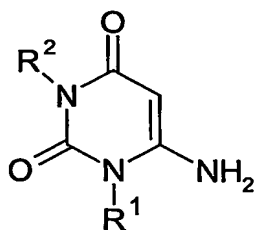
$R^1, R^2 =$ unabhängig voneinander H, C_1-C_{22} -Alkyl, $-[(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O]_n - H$, $-[(CHR^3_a)_y - CHR^3_b - O]_n - CO - R^4$, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_2-C_{18} -Acyl, C_4-C_8 -Cycloalkyl, welches in β -Stellung OH -substituiert sein kann, Phenyl, C_7-C_{10} -Alkylphenyl oder C_7-C_{10} -Phenylalkyl, oder wenn $x = 1$, können R^1 und R^2 zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn $x = 2$, kann R^1 zusätzlich für C_2-C_{18} -Alkylen stehen, das an beiden β -Kohlenstoffatomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O -Atome und/oder 1 oder mehrere NR^2 -Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienyl, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)nylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn $x = 3$, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

R^3, R^3_b = unabhängig voneinander C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, C_6 - C_{10} -Alkylphenyl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei $X = O, S$,
 $-O-CO-$ oder $-CO-O-$;

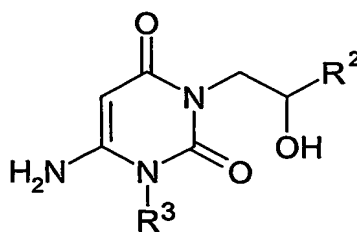
$R^4 = C_1$ - C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

5 $R^5 = H, C_1$ - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, Phenyl oder C_6 - C_{10} -Alkylphenyl.

und die Aminouracile die Formel (IVa) oder (IVb) besitzen



(IVa)



(IVb)

wobei bei (IVa) R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, unsubstituiertes oder
 10 durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl,
 unsubstituiertes oder am Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder
 Hydroxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl,
 durch mindestens 1 Sauerstoffatom unterbrochenes C_3 - C_{10} -Alkyl bedeuten oder
 15 $CH_2-CHOH-R_3$ ist, $R_3 = H$ oder C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_4 - C_8 -Cycloalkyl,
 Phenyl, C_7 - C_{10} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, und bei N- oder N'-
 monosubstituierten Aminouracilen R_1 oder R_2 zusätzlich C_3 - C_{22} -Alkyl ist
 und bei (IVb) $R_2 = H$ oder die Reste C_1 - C_{14} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, oder C_4 - C_8 -
 Cycloalkyl, Phenyl, C_6 - C_{10} -Alkylphenyl, C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, $-CH_2-X-R^4$, mit
 $R^4 = H, C_1$ - C_{10} -Alkylrest oder
 C_2 - C_4 -Alkenylrest oder

C_4 - C_8 -Cycloalkyl gegebenenfalls zusätzlich einen Oxiranring enthaltend; oder
 gegebenenfalls substituiert mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkyl, oder einem Benzoyl- bzw. C_2 -
 C_{18} -Acylrest, und $X = O$ oder S ;

$R_3 = R_2$ oder R_4 ; C_2 - C_6 -alkyl mit mindestens 1 bis 5 OH-Gruppen substituiert
 25 und/oder durch mindestens 1 bis maximal 4 O-Atome unterbrochen oder CH_2-
 $CH(OH)R_2$

zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymerer.

2. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, wobei das Perfluoralkansulfonat-Salz eine
 30 Verbindung der Formel $(C_mF_{2m+1}SO_3)_nM$ ist, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba,
 Sn, Zn, Al, La oder Ce steht; n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3.

3. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei in Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) $R^3 = \text{Phenyl}$ ist, in Verbindung mit der allgemeinen Formel (II) unabhängig voneinander R^6 , R^7 , R^8 und $R^9 = \text{Phenyl}$ oder H ist, in Verbindung mit der allgemeinen Formel (III) $n = 1$, $y = 2$ oder 3 ist, in
 5 Verbindung mit der allgemeinen Formel (IVa) R^1 und R^2 oder R^2 und $R^1 H$ und C_2 - C_4 -alkenyl oder C_3 - C_{10} -alkyl ist und in Verbindung mit der allgemeinen Formel (IVb) $R^3 = \text{Methyl}$ oder Benzyl und $R^2 = C_2$ - C_8 -alkyl oder C_3 - C_6 -alkenyl- bzw. (C_1 - C_8 -alkoxy)-methyl ist.

10 4. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in dem Perfluoralkansulfonat-Salz $M = Na$ oder K und $n = 1$ ist.

5. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) 2-Phenylindol oder 2-Phenyllaurylindol sind, die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) N,N' -Diphenylthioharnstoff, N -Phenylharnstoff, Trishydroxyethyl- bzw. Trishydroxypropylisocyanurat sind, die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) Umsetzungsprodukte von NH_3 , primären oder sekundären Aminen insbesondere Fettamine mit Ethen-, Propen-, Butenoxid oder (Thio)Glycidylethern im Molverhältnis $1 : 3$, $1 : 2$ oder $1 : 1$ sind,
 20 bzw. Umsetzungsprodukte von (Thio)Glycidylethern mit Alkanolaminen wie Ethanol-, Propanol- oder Butanolaminen im Molverhältnis $1 : 2$ oder $1 : 1$ sind. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa) R^1 und R^2 oder R^2 und $R^1 H$ und allyl, propyl und butyl sind und die Verbindungen der allgemeinen Formel (IVb) $R^3 = \text{Methyl}$ und $R^2 = \text{Ethyl}$ oder Allyloxymethyl sind.

25 6. Stabilisatorsystem nach Anspruch 4, wobei die Verbindungen der Formel (I) bis (III) noch zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel (IVa) enthalten, wobei $R^1 = R^2 = C_1$ - C_{22} -alkyl oder -oleyl ist und dieses Aminouracil zusätzlich ganz oder teilweise durch einen entsprechenden strukturisomeren Cyanacetylharnstoff ersetzt sein kann.

30 7. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das zusätzlich gegebenenfalls Metallseifen enthält und/oder gegebenenfalls mindestens einen oder mehrere weitere Stoffe aus den Gruppen der Polyole und
 35 Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Alkali-/Erdalkalialumosilikate, Alkali-/Erdalkalihydroxide, Erdalkalioxide oder – (hydrogen)carbonate oder Alkali(Erdalkali)hydroxycarboxylate oder Metallcarboxylate, Phosphite, Weichmacher, Antioxidantien, Füllstoffe, Pigmente, Lichtschutzmittel, Gleitmittel und epoxidierte Fettsäureester enthält.

8. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei zusätzlich ein Phosphit enthalten ist.

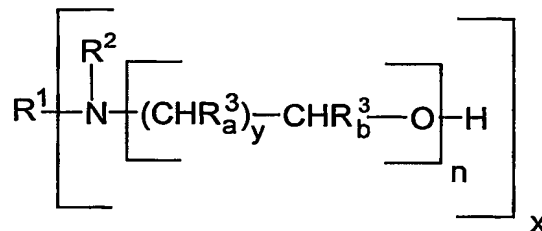
5 9. Zusammensetzung, enthaltend ein chlorhaltiges Polymer und ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf 100 Gew.-Teile chlorhaltigem Polymer, 0.01-10 Gew.-Teile der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IVa) und/oder (IVb) und 0,001-5 Gew.-Teile des Perfluoralkansulfonat-Salzes enthalten sind.

11. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren durch Zusatz eines Stabilisatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zu dem chlorhaltigen Polymer.

12. Gebrauchsgegenstände, enthaltend PVC, welches durch ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8 stabilisiert ist.

20 13. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1 wobei Komponente B gleich (III)



ist zur Prestabilisierung von Polyvinylchlorid.

Crompton Vinyl Additives GmbH

EM 65134

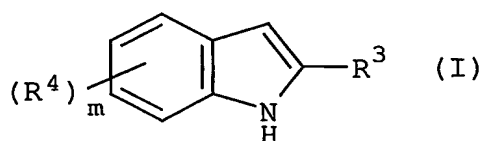
Zusammenfassung

Neues Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren

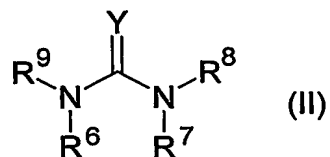
Es werden Stabilisatorsysteme beschrieben, enthaltend mindestens

- a) ein Perfluoralkansulfonat-Salz und
- b) mindestens ein oder mehrere Indole und/oder Harnstoffe und/oder Alkanolamine und/oder Aminouracile

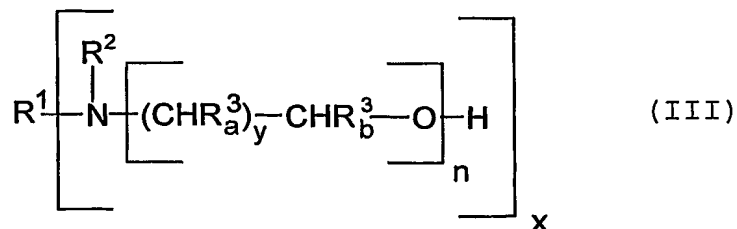
wobei die Indole die allgemeine Formel (I) haben



die Harnstoffe die allgemeine Formel (II) haben



und die Alkanolamine die Formel (III) haben



zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymeren.